

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **262 139 A3**

4(51) C 02 F 1/72
C 02 F 1/76
C 02 F 1/78

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 02 F / 299 414 3

(22) 23.01.87

(45) 23.11.88

(71) Sportstättenbetrieb Berlin, Wernichener Straße, Berlin, 1055, DD

(72) Jessen, Hans-Jürgen, Dr. sc. nat., DD

(54) Verfahren zur Verbesserung der Badewasserqualität

(55) Badewasseraufbereitung, Chlorzehrung, Reinwasser, Wasserqualität, Wasserstoffperoxid, Perborate, Peroxo-(di)-sulfate, Chloramine, pH-Wert

(57) Die Erfindung betrifft die Dosierung sauerstoffabspaltender Chemikalien wie Wasserstoffperoxid oder Peroxo-(di)-sulfate in das Filterablaufwasser (Reinwasser) von Badewasseraufbereitungsanlagen zur Senkung des CSV_{Mn} - Wertes und der Konzentration an gebundenen wirksamen Chlor (Chloramine). Dadurch wird die Chlorzehrung des Badewassers gemindert und in wünschenswerter Weise die Bildung chlorhaltiger, gesundheitsbeeinträchtigender Badewasserinhaltsstoffe verringert. Bei der Zugabe von Peroxo-(di)-sulfaten kann auf die gleichzeitige Zugabe von pH-wertkorrigierenden Chemikalien verzichtet werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung der Badewasserqualität durch die Anwendung von halogen-, besonders chlorhaltigen Desinfektionsmitteln und sauerstoffabspaltenden Chemikalien, gekennzeichnet dadurch, daß gleichzeitig mit der Dosierung von Natriumhypochloritlösung die Zugabe von Wasserstoffperoxid oder Peroxoverbindungen erfolgt.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Natriumhypochloritlösung in einer Menge zugesetzt wird, die im Badewasser die Sicherstellung einer Konzentration von 0,3...0,6 mg/l, in speziellen Fällen bis 1 mg/l gewährleistet.
3. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß ständig eine 3...10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft wird.
4. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Peroxoverbindung Kaliumperoxodisulfat in einer Menge von 30...100 g je 100 m³ umgewälztes Badewasser dosiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Bei der Behandlung des Badewassers von Hallenbädern, Hotelschwimmbecken, Wellenbecken, Versehrtenschwimmbecken, Bewegungsbecken der Physiotherapie, Hot-Tub-Bädern oder Kinderplanschbecken soll bei dem üblichen Aufbereitungsverfahren „Flockung-Filtration-Chlorung“ nach dem Filter dem Badewasser eine Chemikalie zugesetzt werden, die von sich aus oder durch die Reaktion mit dem chlorhaltigen Desinfektionsmittel Sauerstoff bzw. naszierendem Sauerstoff bildet. Der Sauerstoff hat in diesem Fall nicht die Aufgabe der Desinfektion, sondern soll die im Badewasser noch vorhandene Verunreinigung oxydieren und somit die Gesamtmenge der mit Chlor reagierenden Stoffe herabzusetzen. Die Oxydation durch den Sauerstoff wirkt sich für den Badegast in wünschenswerter Weise senkend auf die Konzentration an gebundenem wirksamem Chlor (Chloramine) und auf den CSV_{Mn}-Verbrauch des Badewassers aus. Durch die damit verbundene verminderte Chlorzehrung werden weniger für die menschliche Gesundheit schädliche Chlorreaktionsprodukte gebildet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hauptverunreinigungsquelle des Badewassers ist der Badegast. So wird mit einem Schmutzeintrag von 0,5...1,0 g, einem durchschnittlichen Urineintrag von etwa 50 ml und einer Keimabgabe von $6 \cdot 10^6$... $3 \cdot 10^8$ je Badegast gerechnet. Um eine Anreicherung zu vermeiden wird Badewasser nach dem Verfahren I Flockung-Filtration-Chlorung oder seltener nach dem Verfahren II Flockung-Filtration-Ozonung-Aktivkohlefilterung (Entozonung)-Chlorung aufbereitet. Beim Verfahren I ist im Badewasser ein Chlorgehalt von 0,3...0,6 mg/l aufrecht zu erhalten um so den fäkalen Leitkeim E. coli innerhalb von 30 Sekunden um 3 Zehnerpotenzen zu reduzieren. Es ist bekannt, daß Chlor nicht nur desinfizierend, sondern auch oxydierend wirkt und dabei in Abhängigkeit von der über den Urin eingetragenen Harnstoffmenge die geruchsintensiven und augenreizenden Chloramine entstehen. Außerdem können sich im ppm-Bereich gesundheitsschädigende Substanzen wie Chlorharnstoffverbindungen, Trichlornitromethan, chlorierte Aminosäuren, Trichloressigsäure und die im Verdacht der Krebsauslösung stehenden Haloforme, insbesondere Trichlormethan, bilden. Es ist daher immer wieder versucht worden, Chlor durch andere Chemikalien zu ersetzen. So sind z. B. Peroxoverbindungen, besonders Wasserstoffperoxid, aber auch Kupfer- und Silberpräparate, Chlorisocyanurate, Bromhydantoin, Brom oder Gemische dieser Chemikalien für die Desinfektion des Badewassers eingesetzt worden, ohne jedoch die notwendige Keimtötungsgeschwindigkeit des Chlors zu erreichen. Die Bestätigung der Erfindung aus der DE-Nr. 3109070A1 steht in der Praxis noch aus. Deshalb wurde in einer Vielzahl von Ländern nur Chlor, Natriumhypochloritlösung bzw. ein Chlor-Chlordioxid-Gemisch für die Badewasserdesinfektion zugelassen. Um die Summe der unerwünschten und mit Chlor reagierenden Substanzen möglichst klein zu halten wird weiterhin gefordert, daß die durch die Badegäste eingebrachte Schmutzmenge durch die Badewasserumwälzung, Flockung und Filtration wieder entfernt werden muß. Bei hochbelasteten Badebecken, z. B. Kinderplansch-, Wellen- oder Versehrtenbecken wird daher in Ausnahmefällen als zusätzliche Aufbereitungsmaßnahme eine Ozonstufe zur Voroxydation der eingebrachten Schmutzbestandteile und zur Verbesserung der Desinfektionskraft des Badewassers integriert (Verfahren II). Die elektrische Herstellung des Ozons ist technisch und ökonomisch sehr aufwendig. Die außerordentliche Aggressivität des Ozons erfordert zusätzliche Korrosionsschutzmaßnahmen. Außerdem ist Ozon ein starkes Gift, welches infolge seiner schlechten Wasserlöslichkeit keine Depotwirkung besitzt, schnell aus dem Badewasser ausgasst und so zu Vergiftungserscheinungen der Badegäste führen kann. Deshalb wird verlangt, daß Ozon durch einen nachgeschalteten Aktivkohlefilter vor dem Eintritt in das Badebecken wieder vollständig zu entfernen. Da anschließend das Badewasser längere Zeit im Becken verweilt bevor es durch die Kreislaufführung wieder der Aufbereitungsanlage zugeführt wird, ist es auch bei dem Verfahren II notwendig, im Badewasser eine Chlorkonzentration von 0,2...0,5 mg/l aufrecht zu erhalten. Damit werden zumindest teilweise wieder die gleichen unerwünschten Nebenreaktionen wirksam wie beim dem Verfahren I. Ausdruck für die Aufbereitungsleistung ist der Vergleich des CSV_{Mn}-Verbrauches des Badewassers, Filterablaufwassers (Reinwasser) und Trinkwassers. Steht die Aufbereitungsleistung im richtigen Verhältnis zur Belastung des Badewassers wird im Reinwasser wieder der CSV_{Mn}-Wert des zur Füllung verwendeten Trinkwassers erreicht, d. h. es kommt zu keiner

Schmutzanreicherung. Ist jedoch der CSV_{Mn} -Wert des gelieferten Trinkwassers durch Huminsäuren erhöht und erreicht Werte über 12 mg/l, so ergeben sich Schwierigkeiten bei der Einhaltung dieser Forderung. In diesem Fall kann durch das Verfahren I der eingetragene Schmutz nicht mehr vollständig eliminiert werden.

Tabelle 1: pH-Werte und $KMnO_4$ -Verbrauch ($KMnO_4$ -Verbrauch entspricht $4 \times CSV_{Mn}$ -Wert) des Trinkwassers, Badewassers und des Filterablaufwassers als arithmetisches Mittel aus jährlich 65...168 Proben in mg/l aus 14 Hallenbädern

| Jahr | pH-Wert Badewasser | $KMnO_4$ BA | $KMnO_4$ TW | $KMnO_4$ FA | $KMnO_4$ FA:TW |
|------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1979 | 7,81 | 16,41 | 13,22 | 15,19 | 1,07 |
| 1980 | 7,66 | 15,81 | 12,70 | 13,43 | 1,06 |
| 1981 | 7,60 | 15,30 | 13,89 | 13,89 | 1,00 |
| 1983 | 7,62 | 14,00 | 12,77 | 13,13 | 1,03 |
| 1985 | 7,67 | 12,26 | 11,68 | 11,74 | 1,01 |

BA = Badewasser, TW = Trinkwasser, FA = Filterablaufwasser

Das Chlor wirkt in diesem Fall nicht nur als Desinfektions-, sondern bevorzugt als Oxydationsmittel. Dabei kommt es zur Bildung der Chloramine. Diese wurden bisher durch physikalische Verfahren mittels eines Chloraminseparators, durch Verdünnung mit Trinkwasser oder chemisch durch Badewasserhochchlorungen in den Nachtstunden zerstört. Es ist bekannt, daß dabei auch höhere Konzentrationen an Haloformen entstehen können.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung ist mit dem Ziel geschaffen worden, durch die Dosierung von sauerstoffabsplattendenden Chemikalien das Filterablaufwasser (Reinwasser) mit Sauerstoff oder naszierendem Sauerstoff anzureichern. Dadurch soll, nicht wie bisher, eine verbesserte Desinfektion des Badewassers, sondern die Senkung des CSV_{Mn} -Verbrauches im Filterablaufwasser und eine Verminderung unerwünschter Badewasserinhaltsstoffe, z. B. der Chloramine, erreicht werden; d. h. es erfolgt eine Verbesserung der Badewasserqualität.

Wesen der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, über herkömmliche Chemikaliendosierungsanlagen in sehr einfacher Weise wasserlösliche sauerstoffabsplattendende Chemikalien und ein halogen-, bevorzugt chlorhaltiges Desinfektionsmittel in das Filterablaufwasser einzuspeisen. Durch die sofortige chemische Reaktion dieser Stoffe miteinander entsteht naszierender Sauerstoff. Während das chlorhaltige Desinfektionsmittel nach wie vor in der vorgeschriebenen Konzentration die Entkeimung des Badewassers sicherstellt, konkurriert der erzeugte Sauerstoff mit dem desinfizierenden Agens um die durch die Aufbereitung nicht mehr aus dem Wasser entfernbaren Inhaltsstoffe unter gleichzeitiger Senkung des CSV_{Mn} -Wertes und der Chloraminkonzentration. Weiterhin wird zwangsläufig auch die Bildung unerwünschter chlorierter Badewasserinhaltsstoffe, z. B. die Haloforme, vermindert und eine Verbesserung der Badewasserqualität erreicht.

Zur Anwendung sollte bevorzugt Wasserstoffperoxid kommen, da diese Chemikalie ohne Salzanreicherung im Badewasser in die umweltfreundlichen Produkte Wasser und naszierenden Sauerstoff zerfällt. Bei der Verwendung von Natriumhypochloritlösung als Desinfektionsmittel tritt bekannterweise eine nicht erwünschte Erhöhung des pH-Wertes im Badewasser ein. Zur pH-Wertkorrektur werden dann saure Mittel wie z. B. Schwefelsäure oder Kaliumhydrogensulfat zugesetzt. Dosierte man als sauerstoffabsplattendende Substanz ein Peroxydisulfat oder Peroxosulfat, so entstehen bei der Zersetzung dieser Produkte die zur Neutralisation eingesetzten sauren Mittel von selbst, so daß auf deren separate Anwendung verzichtet werden kann. Die Verbesserung der Badewasserqualität und die pH-Werte gehen aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2: Verbesserung der Badewasserqualität durch die Zugabe von sauerstoffabsplattendenden Chemikalien in das Filterablaufwasser durch Senkung des $KMnO_4$ -Verbrauches und niedrige Konzentrationen an gebundenem wirksamem Chlor

| Chemikalie | pH-Wert BA | geb. Chlor mg/l | $KMnO_4$ BA mg/l | $KMnO_4$ TW mg/l | $KMnO_4$ FA mg/l | $KMnO_4$ FA:TW | n |
|-------------|---------------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|----|
| H_2O_2 | 7,61 | 0,28 | 11,40 | 12,78 | 9,78 | 0,77 | 10 |
| $K_2S_2O_8$ | 7,38 | 0,31 | 10,98 | 12,85 | 9,35 | 0,73 | 10 |

n = Anzahl der Proben

Bei Verfahren I sind Konzentrationen an gebundenen wirksamem Chlor bis 0,5 mg/l zulässig. Werte um 0,3 mg/l werden sonst nur mit dem Verfahren II erreicht.

Ausführungsbeispiele

1. Aus einem kleinen Vorratsbehälter wird über die dem Filter nachgeschaltete Kupfersulfatdosierungsanlage während des Badebetriebes ständig eine 3...10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Gleichzeitig wird dem Filterablaufwasser über die Natriumhypochloritdosierungsanlage eine vorverdünnte 1...2%ige Chlorbleichlauge in einer Menge zugegeben, die trotz der chemischen Reaktion des Wasserstoffperoxids unter Bildung von naszierendem Sauerstoff für Verfahren I vorgeschriebene Konzentration von 0,3...0,6 mg/l an freiem wirksamem Chlor in allen Bereichen des Badebeckens gewährleistet.

2. Entsprechend dem 1. Ausführungsbeispiel wird über die Kupfersulfatdosierungsanlage dem Filterablaufwasser ständig eine wäßrige Lösung an Kaliumperoxydisulfat zugegeben. Auf je 100 m^3 umgewälztes Badewasser werden $30 \dots 100\text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ so dosiert, daß im Badewasser immer eine Konzentration an freiem wirksamem Chlor von $0,3 \dots 0,6\text{ mg/l}$ aufrecht erhalten bleibt. Auf diese Zugabe von Neutralisationsmitteln kann in diesem Fall verzichtet werden (Tab. 2).